

DIALOG(R)File 345:Inpadoc/Fam.& Legal Stat

(c) 2003 EPO. All rts. reserv.

9568413

Basic Patent (No,Kind,Date): JP 2267273 A2 901101 <No. of Patents: 002>

FORMATION OF THIN FILM (English)

Patent Assignee: SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES

Author (Inventor): TOMIKAWA TADASHI; FUJITA NOBUHIKO; NAKAGAMA  
SHOJI; KIMOTO TSUNENOBU

IPC: \*C23C-016/50; C23C-016/24; C23C-016/34

CA Abstract No: 114(20)196979R

Derwent WPI Acc No: C 90-371361

JAPIO Reference No: 150027C000151

Language of Document: Japanese

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applic No	Kind	Date	
<b>JP 2267273</b>	A2	901101	JP 8988543	A	890406	(BASIC)
JP 2719184	B2	980225	JP 8988543	A	890406	

Priority Data (No,Kind,Date):

JP 8988543 A 890406

DIALOG(R)File 347:JAPIO

(c) 2003 JPO & JAPIO. All rts. reserv.

03291773      \*\*Image available\*\*

FORMATION OF THIN FILM

PUB. NO.:      02-267273 [JP 2267273 A]

PUBLISHED:      November 01, 1990 (19901101)

INVENTOR(s): TOMIKAWA TADASHI

FUJITA NOBUHIKO

NAKAGAMA SHOJI

KIMOTO TSUNENOBU

APPLICANT(s): SUMITOMO ELECTRIC IND LTD [000213] (A Japanese Company or Corporation), JP (Japan)

APPL. NO.:      01-088543 [JP 8988543]

FILED:      April 06, 1989 (19890406)

INTL CLASS:      [5] C23C-016/50; C23C-016/24; C23C-016/34

JAPIO CLASS:      12.6 (METALS -- Surface Treatment)

JAPIO KEYWORD: R004 (PLASMA); R096 (ELECTRONIC MATERIALS -- Glass Conductors)

JOURNAL:      Section: C, Section No. 797, Vol. 15, No. 27, Pg. 151,  
January 22, 1991 (19910122)

**ABSTRACT**

**PURPOSE:** To form a uniform thin film in a large area by specifying dilution of a gaseous raw material, the distance between a base plate and a counter electrode and the ratio of the flow rate of a gaseous mixture supplied to the discharge space to the volume of the discharge space respectively in a plasma CVD method at the atmospheric pressure.

**CONSTITUTION:** Both an ungrounded electrode 2 and a grounded electrode 3 are oppositely provided in a film formation chamber 1. A base plate 4 for a sample is placed on the grounded electrode 3. A diluted gaseous raw material is supplied to the discharge space through an introduction port 5 and discharged through a discharge port 8 and a thin film is formed on the base plate 4 by glow discharge. At this time, the gaseous raw material is diluted with large amounts of gas consisting of at least one selected from among Ne, Ar, Kr and Xe and supplied as the diluted gaseous mixture. The ratio of the flow rate  $Q$  of the gaseous mixture supplied to the discharge space to the volume  $S$  of the discharge space is regulated to  $1-10(\text{sup } 2)\text{sec}(\text{sup } -1)$ . The distance ( $g$ ) between the base plate 4 for the sample and the ungrounded electrode 2 is regulated to  $10-0.1\text{mm}$ . Thereby a uniform thin film is formed in a large area at low cost.

⑫ 公開特許公報(A) 平2-267273

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>

C 23 C 16/50  
16/24  
16/34

識別記号

庁内整理番号

8722-4K  
8722-4K  
8722-4K

⑭ 公開 平成2年(1990)11月1日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 薄膜形成法

⑯ 特 願 平1-88543

⑰ 出 願 平1(1989)4月6日

⑱ 発 明 者 富 川 唯 司 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内  
⑱ 発 明 者 藤 田 順 彦 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内  
⑱ 発 明 者 中 釜 詳 治 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内  
⑱ 発 明 者 木 本 恒 暢 兵庫県伊丹市昆陽北1丁目1番1号 住友電気工業株式会社伊丹製作所内  
⑲ 出 願 人 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号  
⑳ 代 理 人 弁理士 上代 哲司

明 細 書

1. 発明の名称

薄膜形成法

2. 特許請求の範囲

(1) 互いに対向したふたつの電極により形成される対向面、もしくは、互いに対向したふたつの電極の対向面の少なくとも一方に電極材料とは異なる電極遮蔽材を設けることにより形成される対向面の少なくとも一方に試料基板を配置し、上記試料基板とその試料基板と対向する電極との間の距離もしくは、上記試料基板とその試料基板と対向する電極遮蔽材との間の距離、もしくは、上記試料基板とその試料基板と対向する別の試料基板との間の距離を10 $\mu$ m以下、0.1 $\mu$ m以上とし、He, Ar, Kr, Xeの内少なくとも一つからなるガスと膜形成用ガスからなる混合ガスを、放電空間に供給されるガス流量Qを放電空間の体積Sで割った値Q/Sが1 $\sim$ 10<sup>3</sup>sec<sup>-1</sup>になるように、試料基板上の放電空間に供給し、大気圧近傍の圧力下で、対向電極に与えた高周波電圧により、試料基板とその試

料基板と対向する電極との間、もしくは試料基板とその試料基板と対向する電極遮蔽材との間もしくは試料基板とその試料基板と対向する別の試料基板との間にグロー放電を起こさせ、試料基板上に薄膜を形成することを特徴とする薄膜形成法。

3. 発明の詳細な説明

(7) 技術分野

この発明は、大気圧近傍の圧力下でプラズマCVD法により、アモルファスシリコン(a-Si:amorphous silicon)や窒化チタン(TiN)などの薄膜を形成する方法に関する。

例えば、通常膜中に数at%～数十at%(アトミックパーセント)のHを含んだアモルファスシリコンa-Si膜は、低コスト太陽電池の材料として有望視されている。このほかにイメージセンサ、光センサ、薄膜トランジスタ、複写機の感光材料などの用途もある。単結晶Siよりも安価で、大面積のものが得やすいという利点がある。

また、TiNは耐摩耗性等を有した表面保護膜として重要である。

このような薄膜形成法として、熱CVD法、プラズマCVD法等が知られている。

熱CVD法は、基板を加熱しなければならないので、耐熱性のある材料にしか用いる事ができない。

一方、プラズマCVD法は熱CVD法よりも低温で薄膜を形成することができる。

このため、耐熱性の乏しい低コストガラス基板、高分子フィルムなどの上に薄膜を形成する事ができ、広く使用されている。

プラズマCVD法では、励起エネルギーが、熱ではなく、プラズマ中の電子、イオンの運動エネルギー、中性のラジカルの化学エネルギーの形で与えられる。このため、基板の温度を熱CVD法より低く出来るのである。

一例として、アモルファスシリコン $\alpha$ -Siは、Spearによりグロー放電による薄膜形成方法が発明され、膜中に適量のHを取り込む事ができ、膜中欠陥密度を低減する事ができたので、太陽電池やセンサ等のデバイス用途に耐えうるものが作ら

れるようになった。

M.B.Spear, P. S. Lecomber: Solid Comm., 17, p1193 (1975)

これは、平行平板型の電極に、100kHz~13.56MHzの交流電圧を印加し、0.1~2Torrの低圧で $\text{SiH}_4/\text{H}_2$ 、 $\text{SiH}_4\text{-SiF}_4/\text{H}_2$ などの混合ガス中で、グロー放電を起こさせるものである。

もちろん、ドーパントを入れる事もある。これは、 $\text{PH}_3/\text{H}_2$ 、 $\text{B}_2\text{H}_6/\text{H}_2$ などのガスを混ぜることによって行う。

#### (4) 従来技術

Spearの発明以来、 $\alpha$ -Siの製造装置は、改良を重ねているが、基本的には、低圧でグロー放電を行うものであった。

0.1~10Torr程度の低圧でなければ、グロー放電が起こらない。これより高い圧力になると、放電が局所的なアーク放電に移行してしまい、耐熱性の乏しい基板上への成膜や、大面積への均一な成膜が行えなかった。それで、このような圧力が選ばれる。

従って、容器は高価な真空チャンバを必要とし、また真空排気装置が設置されていなければならない。

特に、 $\alpha$ -Siなどを用いた太陽電池等の光電変換材料や、TiHなどの表面保護膜などの場合、大面積の薄膜が一挙に形成できる、という事がコスト面から強く要求される。

ところが、プラズマCVD法は、グロー放電を維持してプラズマを安定に保つ。グロー放電は、真空中(0.1~10Torr程度)でしか安定に維持できない。

真空中でしか成膜出来ないものであるから、大面積のものを作ろうとすると、真空容器の全体を大きくしなければならない。

真空排気装置も大出力のものがようになる。そうすると、設備が著しく高価なものになってしまう。

#### (4) 大気圧下プラズマCVD法

大面積均一成膜、均一処理は、低コスト化の為にぜひとも必要であるが、設備費が高くなれば何

にもならない。

ところが、最近になって、大気圧下で、プラズマCVD法を可能とするような発明がなされた。特開昭63-50478号(S.63.3.3公開)である。

これは炭素Cの薄膜を作るものである。例えば $\text{CH}_4$ 、 $\text{CF}_4$ を原料ガスとするが、これに90%以上のHeガスを加える。

Heガスが大量にあるので、大気圧下であってもグロー放電を維持できる、というのである。大気圧下であるから真空チャンバ、真空排気装置が不要である。薄膜形成のコストを著しく削減できる大発明であると思う。

Heガスを使ったら、グロー放電が大気圧下でも起こり、安定に持続する、という事がこの方法の重要なポイントである。

何故Heかという事について、発明者は次のように説明している。

(a) Heは放電により励起されやすい。

(b) Heは多くの準安定状態を有し、励起状態の活

性粒子を多く作る事ができる。

(c) Heの活性粒子が、炭化水素やハロゲン化水素を解離する。

(d) He中ではイオンが拡散しやすい。このため放電が拡がりやすい。

HeとCH<sub>4</sub>の配合比が、当然極めて重要になる。

明細書の記述によると、92:8になると、グロー放電の拡がり狭くなり、90:10になるとコロナ放電になり、89:5:10.5になると、火花放電になるとある。

第3図は、特開昭63-50478号に示された装置を示す。

縦長の反応容器11の中に上方から円筒12が垂下されている。

円筒12の下方に電極14がある。RF発振器16から、円筒12を貫く金属棒を介して電極14にRF電圧が与えられる。

容器の下方には、支持基板(導体)17、絶縁体18、試料基板19が設けられる。また環状の外部電極20がある。

ということである。

(1) 発明者は、この開示によりCH<sub>4</sub>とHeガスの混合気体を用い10cm×10cmの基板上にC系薄膜の形成を試みた。

圧力は大気圧である。しかし、この開示によればグロー放電を得ることはできたが、条件により放電が不安定(或いは不均一)である。又大気圧下のため、プラズマ中央部のガス置換が有効に行われず、原料ガスがプラズマ外周部のみで分解するため、基板上には、プラズマ外周部にC系薄膜が成膜できるのみで、基板中央部にはほとんど成膜出来ておらず、大面積に均一に成膜することはできなかった。また、Ar, Xe, Krについても検討したが同じ結果であった。

(2) また本発明者は、この開示によりa-Siを作ろうと試みた。

a-Siを作るため、SiH<sub>4</sub>ガスとHeガスの混合気体を用いた。圧力は大気圧である。Heガスが90%であれば良いということなので、SiH<sub>4</sub>:He=10:90(体積比)とした。これで試みると、アーク放

電とCH<sub>4</sub>の混合ガス(HeとCH<sub>4</sub>とCF<sub>4</sub>の場合もある)は、円筒12上端のガス入口21から送給される。

このガスは円筒の中を流下し、電極14の側方を通り過ぎて、試料基板19に当たり、一部が反応し薄膜となり、残りは、側方のガス出口22から排出される。

電極14と支持基板(試料基)17の間にグロー放電が生じる。

また、この明細書によると、この発明は、「窒化けい素膜、アモルファスシリコン、炭化けい素膜などその他の薄膜の形成にも同様に適用する事ができる。」

とある。

(x) 発明が解決しようとする課題

特開昭63-50478号の発明は、クレームによると、

「約200Torrから2気圧の範囲内の圧力下で、約90%以上の希ガスと炭成分を含む気体との混合ガスをグロー放電によりプラズマ状となし、基板上に薄膜として形成する事を特徴とする薄膜形成法」

電が起こり、グロー放電が起こらなかった。

SiH<sub>4</sub>/Heの比率をさらに下げると、電極間に安定なグロー放電を生じさせる事ができた。

ところが、SiH<sub>4</sub>ガスは極めて分解しやすいため、プラズマの領域の中に入らず、外周部でSiH<sub>4</sub>が分解してしまう。プラズマ領域の外周部に、粒径が0.05~0.5μm程度の微粉末からなるダストが堆積されるのみであった。

試料基板の上にa-Siの薄膜を作る事ができなかった。また、Ar, Xe, Krについても同じ結果が得られた。

つまり、これらの事から、特開昭63-50478号の発明は、大気圧でのプラズマ形成に使えとしても、大きな面積の均一成膜にはそのままでは使えないということが分かる。

(y) 目的

大気圧下で、a-Si、TiH<sub>4</sub>などの薄膜をプラズマCVD法を用い、大面積に均一に形成する方法を提供する事が本発明の目的である。

(a) 本発明の方法

大気圧下で、安定なグロー放電を形成するには、成膜用の原料ガスをNe, Ar, Kr, Xeの内少なくとも一つからなるガスにより大量に希釈する。また、安定なグロー放電を形成し、大面積に均一な薄膜を形成するためには、互いに対向したふたつの電極の対向面の少なくとも一方に設置した試料基板とその試料基板と対向する電極との間の距離、もしくは試料基板とその試料基板と対向する電極遮蔽材との間の距離、もしくは試料基板とその試料基板と対向する別の試料基板との間の距離、 $g$ を10mm以下、0.1mm以上とする。

さらに、成膜用の原料ガスとNe, Ar, Kr, Xeの内少なくとも一つからなるガスとの混合ガスを放電空間に供給される全ガス流量 $Q$ を放電空間の体積 $S$ で割った値 $Q/S$ が $1 \sim 10^3 \text{ sec}^{-1}$ になるように対向電極間の試料基板上の放電空間に供給し、放電空間のガスが $10^{-2} \sim 1 \text{ sec}$ で置換されるようにする。

以上のように、本発明には3つの特徴がある。

(1)原料ガスをNe, Ar, Kr, Xeの内少なくとも一つ

の空間にガスが供給されるように電極2, 3の側方にガス導入口5とガス排出口8を設ける。

原料ガスをNe, Ar, Kr, Xeの内少なくとも一つからなるガスで大量に希釈した混合ガスはノズル5から導入され、放電空間に供給され、ガス排出口8より成膜室1の外に排出される。ここで放電空間の体積 $S$ に対して、放電空間に供給される混合ガスの流量 $Q$ は、 $Q/S$ が、 $1 \text{ sec}^{-1} \sim 10^3 \text{ sec}^{-1}$ となるようにするのはプラズマ中央部でのガス置換を有効に行い、大きな面積で均一な成膜を得るためである。

ここで、試料基板4と電極2との距離 $g$ は10mm~0.1mmとなるようにする。ここで非接地電極2と放電空間との間、もしくは試料基板4と接地電極3との間の少なくとも一方に電極遮蔽材を設けてもよい。

非接地電極2には、高周波電源6を接続する。これは、例えば13.56MHzのRF発振器と増幅器とを用いることができる。

(4)作用

からなるガスで大量に希釈する。

(2)試料基板とその試料基板と対向する電極との間の距離、もしくは、試料基板とその試料基板と対向する電極遮蔽材との間の距離もしくは、試料基板とその試料基板と対向する別の試料基板との間の距離、 $g$ は

$$0.1 \text{ mm} \leq g \leq 10 \text{ mm}$$

(3)放電空間(体積 $S$ )に供給されるガス流量 $Q$ は $1 \text{ sec}^{-1} \leq Q/S \leq 10^3 \text{ sec}^{-1}$

以下第1図、第2図により本発明法を説明する。

第1図、第2図は本発明を実施する薄膜形成装置の一例であるが、本発明は第1図、第2図により何ら制約をうけるものではない。

成膜室1の中には、互いに対向する電極2, 3が設けられる。一方が接地されており、これを接地電極3と呼ぶ。他方を非接地電極2といって区別する。第2図の装置は電極2, 3が成膜室1の外壁となっており、よりコンパクトな装置となっている。

電極3の上に試料基板4を置く。対向電極の中

ノズル5より原料ガスとNe, Ar, Kr, Xeの内少なくとも一つからなるガスとの混合ガスを導入し、電極2に高周波電圧をかける。圧力は大気圧又は、その近傍の圧力である。

電極間にグロー放電が生ずる。Ne, Ar, Kr, Xeの内少なくとも一つからなるガスの割合が大きいので、大気圧であってもグロー放電が発生し、安定に維持される。

混合ガスはグロー放電によって、励起されて、プラズマとなる。

試料基板4は、ヒータ7によって、予め加熱されている。基板4の上に薄膜が形成されてゆく。

ここで、試料基板4と電極2の間の距離 $g$ を10mm以下とするのは、グロー放電の起こる範囲を広げ、放電の局所化を防ぎ、且つ、放電の強さを均一にするためである。

未反応のガスや、反応生成物などはNe, Ar, Kr, Xeなどの供給されたガスとともにガス排気口8から排除される。

ガスがガス導入口5を介して放電空間に側方よ

り供給され、 $Q/S$ が $1 \sim 10^{-2}/\text{sec}$ であるので、原料ガスは電極の中央に到達できる。つまり放電が広く均一に生じ、試料基板が広くても均一に膜が生じる。

もしも、放電空間に供給されるガス流量 $Q$ が不足すると、原料ガスがグロー放電領域に供給されるやいなや分解してしまい、基板上への成膜速度が低下する。又、 $\text{SiH}_4$ などの分解しやすいガスは直ちに重合反応を起こし、微細なダストとなる。それで、 $Q$ は放電空間の体積 $S$ を少なくとも1秒で置き換わるような量としなければならない。

反対に $Q$ が多すぎると、ガスが無駄に消費されるということだけでなく、成膜速度が低下する。

このようなわけで、 $Q/S$ が $1 \sim 10^2/\text{sec}$ となるのである。

次に、原料ガスと $\text{He}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$ の内少なくとも一つからなるガスとの比率について述べる。原料ガスを $\text{He}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$ の内少なくとも一つからなるガスによって希釈しているので、放電維持電圧が低い。 $\text{He}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$ の内少なくとも一つ

明者の実験によれば、原料ガスの分解しやすさにより異なっている。また、 $\text{He}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$ の内、用いるガスやこれらのガスの組合せによっても若干変動するが、原料ガスの影響が最も大きく原料ガスの種類によりほぼ決まっている。アークへの移行を抑制し、安定なグロー放電を得るためには、 $\delta \leq 10^{-1}$ であれば十分であるが、但し、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{GeH}_4$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$ などの分解しやすいガスの場合は $\delta \leq 10^{-2}$ であることが好ましい。

反対に、 $\delta$ が $10^{-1}$ より小さくなると成膜速度が低下するので望ましくない。

プラズマを一樣に拡げ、放電の局所化を防ぎ、且つ、膜厚分布を均一にする為には、試料基板4と非接地電極2との間隙 $g$ を狭くした方がよい。

$g$ が狭いほど、グロー放電が電極面内で安定で均一に起こる。特に試料基板4が導電性の時にはその効果が大きい。

$g$ の値は、 $10\text{mm}$ 以下であるのが望ましい。

しかし、近付けすぎると、電極2と試料基板4

からなるガスが100%であれば、大気圧下でグロー放電を維持できる。原料ガスの混合量が少ないので、大気圧下でもグロー放電が可能となるのである。

$\text{He}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$ の内少なくとも一つからなるガスの作用により、アーク放電に移行するのを防ぐ事ができる。

同じ圧力であっても、 $\text{He}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$ の内少なくとも一つからなるガス中ではガス分子の平均自由行程が長い。このため、プラズマが拡がりやすい。また、 $\text{He}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$ は単原子ガスであり、電子に対する振動励起や回転励起の衝突断面積がないため、大気圧などの高圧力下においても放電開始電圧や放電維持電圧が低く、アーク放電に移行することなく、安定なグロー放電を形成することができる。

もしも、原料ガス/ $\text{He}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$ ,  $\text{Xe}$ の内少なくとも一つからなるガスの比率 $\delta$ がある値を超えると、グロー放電が維持できない。アーク放電に移行する。アーク放電に移行する $\delta$ の値は、本発

明者の距離の均一な設置が難しくなる。値かな傾きや凹凸が問題になるからである。

実用的には、 $g$ の値は $0.1\text{mm}$ 以上とするのが良い。また、プラズマを一樣に拡げ放電の局所化を防ぐ方法として非接地電極2と放電空間の間、もしくは試料基板4と接地電極3の間の少なくとも一方に電極遮蔽材を介在させることも効果がある。電極遮蔽材としては絶縁体が特に効果が高い。非接地電極2の近傍に、原料ガスの分解によるダストが付着することがある。このようなダストが試料基板4に付くと、ピンホール発生原因になる。デバイス特性、膜特性のパラッキの原因となる。

これを防ぐためには、非接地電極2に、加熱手段又は冷却手段(図示せず)を設けるのが良い。そうすれば、非接地電極の近傍で原料ガスの分解反応が起こらず、ダストの付着を防ぐことができる。

圧力 $P$ は大気圧 $P_0$ またはその近傍であっても良い。

真空中に引かなくて良いというのが、本発明の最

大の利点である。

圧力Pを、大気圧P<sub>0</sub>より僅かに高くすると外部から成膜室1への不純物ガスの混入を防ぐことができる。

高周波電源の周波数は、100kHz~100MHzであって良い。成膜しようとする膜や、電極間の間隔により周波数、パワーの最適値を決めることができる。

ただし、放電の安定性という事からいえば、1kHz以下では、グロー放電が不安定になる。それ故、1kHz以下にしてはならない。

また、高周波電源のパワーは、 $10^{-2}$  W/cm<sup>2</sup>~ $10^2$  W/cm<sup>2</sup>とする。 $10^2$  W/cm<sup>2</sup>より大きくなると、電極2がイオンによってスパッタされる。このため、不純物が薄膜に混入する。

$10^{-2}$  W/cm<sup>2</sup>よりパワーが低いと、実質的な成膜速度が得られない。また、第2図に示す装置のように、電極2、3を成膜室1の外壁とすれば、放電空間へのガス供給効率を向上させ効率よくガスを使用することができる。

成膜条件を第1表に示す。

第1表 成膜条件

	①	②	③
原料ガス	SiH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub>	TiCl <sub>4</sub> - NH <sub>3</sub>
原料ガス/He	SiH <sub>4</sub> /He=10 <sup>-3</sup>	CH <sub>4</sub> /He=10 <sup>-3</sup>	TiCl <sub>4</sub> /He=10 <sup>-3</sup> NH <sub>3</sub> /He=10 <sup>-3</sup>
基板温度	250℃	250℃	700℃
圧力	大気圧		
RFパワー	200W		
RF周波数	13.56MHz		
電極面積	10×10cm <sup>2</sup>		
電極、基板間距離	3mm		
基板	石英ガラス(10×10cm <sup>2</sup> )		
薄膜	a-Si	a-C	TiN

放電空間体積Sを放電空間に供給するガス流量Qで割った値Q/Sは10<sup>-1</sup>、10<sup>0</sup>、10<sup>1</sup>、10<sup>2</sup>sec<sup>-1</sup>で変化した時の各々の薄膜の中央部の成膜速度を第2表に示す。

以上ここでは、成膜基板が1枚の場合を示したが、お互いに対向したふたつの電極の両方に成膜基板を配置することも同様に可能である。

(外)実施例1 (Q/S依存性)

ガス流量を変化させ、第1図の装置を用いて薄膜形成を行った。原料ガスは①SiH<sub>4</sub>、②CH<sub>4</sub>、③TiCl<sub>4</sub> + NH<sub>3</sub>を用いた。希釈用ガスとしてはHeを用いた。

第2表 Q/Sと基板中央部成膜速度(A/sec)

Q/S(sec <sup>-1</sup> )	①	②	③
	a-Si	a-C	TiN
10 <sup>-1</sup>	ダスト多	0.10	0.09
10 <sup>0</sup>	2.8	3.0	2.9
10 <sup>1</sup>	30.7	28.4	25.1
10 <sup>2</sup>	5.0	3.2	3.5
10 <sup>3</sup>	0.08	0.09	0.10

この表から分かるように、Q/Sが10<sup>-1</sup>の時は供給された原料ガスがすぐに分解してしまうため、基板上の成膜速度が低下している。

特にa-Siの場合、SiH<sub>4</sub>が分解しやすいため、気相中でポリマライゼーションが起こり、ダストが形成されている。

また、Q/Sが10<sup>1</sup>と速くなると成膜速度がおちていることが分かる。

この結果から、Q/Sが10<sup>0</sup>~10<sup>1</sup>sec<sup>-1</sup>が良好であるという事ができる。

(外)実施例2 (電極基板間距離と放電状態)

大きな面積で均一な成膜を行うためには、安定



で均一なプラズマが必要であり、そのためには電極と基板との間の距離  $g$  が重要である。そこで、第3表に示す条件で  $g$  を 15mm、10mm、5mm で変化させ放電状態を調べた。結果を第4表に示す。

第3表 成膜条件

原料ガス	SiH <sub>4</sub>
原料ガス/He	SiH <sub>4</sub> /He = 10 <sup>-3</sup>
Q/S	10 <sup>1</sup> sec <sup>-1</sup>
圧力	大気圧
RF パワー	100 W
RF 周波数	13.56 MHz
電極面積	40mm × 40mm
基板	SUS (40mm × 40mm) 石英ガラス (40mm × 40mm)

基板が SUS の場合、 $g = 15\text{mm}$  では、RF パワー 100 W では放電が起きず、さらに RF パワーを増加させると局所的な放電からアークに移行してしまった。これに対し、 $g \leq 10\text{mm}$  では、全体で均一なプラズマが得られており、 $g$  を小さくする事により、放電の局所化を防止し、プラズマを均一

に形成できる事がわかる。

基板が石英ガラスの場合には、 $g = 15\text{mm}$  でもプラズマ放電は可能であるが、 $g$  が小さいほどプラズマが広がりやすく全体に均一なプラズマが得られている。

(2) 実施例3 (電極基板間距離  $g$  と膜厚分布)

次に、電極基板間距離  $g$  を変化させて、基板上の膜厚分布を評価した。

Q/S は 10<sup>1</sup> sec<sup>-1</sup> とし、 $g$  を 15mm、10mm、5mm、3mm、1mm で変化させた。各々の基板の中央部 8cm × 8cm 内の膜厚分布の結果を第4表に示す。他の成膜条件は実施例1と同じとした。

第4表 電極基板間距離  $g$  と膜厚分布

$g$ (mm)	①	②	③
	a-Si	a-C	TiN
15	± 24 %	± 22 %	± 27 %
10	± 9 %	± 8 %	± 9 %
5	± 7 %	± 6 %	± 5 %
3	± 5 %	± 5 %	± 6 %
1	± 6 %	± 6 %	± 5 %

絶縁性基板の場合、電極基板間距離  $g$  が 15mm でも成膜可能であるが、この時膜厚のパラッキが非常に大きいことがわかる。一方、 $g \leq 10\text{mm}$  ではパラッキは小さく成っており、 $g$  の値としては 10mm 以下が好ましいといえることができる。

(4) 実施例4 (放電状態と原料ガス/He比率)

薄膜を作製する場合に用いる原料ガスについて He に対する比率を変化させてグロー放電の状態を調べた。電極面積、電極間距離などは、実施例1と同じ条件で Q/S は 10<sup>1</sup> / sec<sup>-1</sup> とした。結果を第5表に示す。

第5表 Heに対する比率とグロー放電の状態

(Q/S = 10<sup>1</sup> / sec<sup>-1</sup>)

ガス種	原料ガス / He 比率			
	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-1</sup>	>10 <sup>-1</sup>
SiH <sub>4</sub>	○	○	×	×
Si <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	○	○	×	×
NH <sub>3</sub>	○	○	○	×
H <sub>2</sub>	○	○	○	×
CH <sub>4</sub>	○	○	○	×
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	○	○	×	×
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	○	○	×	×
N <sub>2</sub> O	○	○	×	×
O <sub>2</sub>	○	○	×	×
GeH <sub>4</sub>	○	○	×	×
H <sub>2</sub>	○	○	○	×
PH <sub>3</sub>	○	○	○	×
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	○	○	○	×
TiCl <sub>4</sub>	○	○	○	×

○: グロー放電, ×: 放電せず, RF/ω 増加によりアーク放電

この表で、×印はアーク放電に移行してしまうことを示している。 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{GeH}_4$ 以外のガスを用いる場合は、Heを90%以上とする事で安定な放電を得ることができるが、 $\text{SiH}_4$ 、 $\text{Si}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$ 、 $\text{GeH}_4$ を用いる場合は、これ等のガスのHeに対する比率は $10^{-3}$ 以下にすることが望ましいことがわかる。

続いて、実施例1①と同じ条件で、 $\text{SiH}_4/\text{He} = 10^{-3}$ 、 $Q/S \sim 10^3 \text{ sec}^{-1}$ とし、第8表に示すガス流量比で各種Siを含む薄膜を作製した結果、機械的、電気的特性に優れたSi薄膜を得ることができた。

第8表 ガス流量比と作製した薄膜

(SiH<sub>4</sub>/He=10<sup>-3</sup>Q/S=10<sup>3</sup>sec<sup>-1</sup>)

ガス	SiH <sub>4</sub> に対する比率	Heに対する比率	作製した薄膜
He	He/SiH <sub>4</sub> =1	He/He=10 <sup>-3</sup>	a-SiH
H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /SiH <sub>4</sub> =1	H <sub>2</sub> /He=10 <sup>-3</sup>	
CH <sub>4</sub>	CH <sub>4</sub> /SiH <sub>4</sub> =1	CH <sub>4</sub> /He=10 <sup>-3</sup>	a-SiC
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /SiH <sub>4</sub> =0.5	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /He=5×10 <sup>-4</sup>	
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /SiH <sub>4</sub> =0.5	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /He=5×10 <sup>-4</sup>	
H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O/SiH <sub>4</sub> =0.1	H <sub>2</sub> O/He=10 <sup>-4</sup>	a-SiO
O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> /SiH <sub>4</sub> =0.1	O <sub>2</sub> /He=10 <sup>-4</sup>	
GeH <sub>4</sub>	GeH <sub>4</sub> /SiH <sub>4</sub> =0.1	GeH <sub>4</sub> /He=10 <sup>-4</sup>	a-SiGe
H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> /SiH <sub>4</sub> =10	H <sub>2</sub> /He=10 <sup>-3</sup>	a-Si
PH <sub>3</sub>	PH <sub>3</sub> /SiH <sub>4</sub> =10 <sup>-3</sup>	PH <sub>3</sub> /He=10 <sup>-6</sup>	n型 a-Si
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /SiH <sub>4</sub> =10 <sup>-3</sup>	B <sub>2</sub> H <sub>6</sub> /He=10 <sup>-6</sup>	p型 a-Si

以上希釈ガスとしてHeを用いて実施例1～4を記載したが、Ar、Kr、Xeなどの他のガスや、これらの混合ガスを用いた場合は、第4表で示したグロー放電からアーク放電に移行する $Q$ の値や第4図に示した放電の広がり具合に若干の違いはあるものの、大きな相違はみられなかった。

#### (9) 比較例

比較のため、第3図に示す装置を使って、実施例1と同じ条件でa-Si、a-C、TiN薄膜の形成を試みた。

試料基板電極間距離 $g$ 、流量 $Q$ などを様々に変化させて、薄膜形成を試みた。

a-C、TiNの場合、 $g$ が10mmより広い場合には、基板中央部への成膜ができたがプラズマが電極全体に広がらず、10cm×10cm基板に均一に成膜できなかった。

プラズマを広げるには、原料ガス/He比率を小さくすれば良かったが、成膜速度が低下してしまい、実用的ではなかった。

逆に、 $g$ を小さくすれば、プラズマを広げる事

ができ、10mm以下で電極全体に広がったが、この時はプラズマ中央部の成膜速度が低下し、10cm×10cm基板の中央部8cm×8cmの膜厚分布は±30%以上で均一な成膜ができなかった。

#### (10) 効果

本発明によれば、大気圧近傍の圧力で、プラズマCVD法により、a-Si、TiN薄膜などの薄膜を形成する事ができる。

大気圧近傍であるので、真空チャンバや、真空排気装置を必要としない。

広い面積の成膜を必要とする太陽電池のa-Si膜の作製やTiNのコーティングに於いて、設備に要するコストを大幅に低減することができる。

また、圧力が高いので、低圧プラズマCVDに比べて、成膜速度を速くすることができる。

なお、放電空間の体積 $S$ というのは、電極の面積 $A$ と、電極2と試料基板4の距離 $g$ とをかけたものである。つまり、

$$S = A \cdot g$$

である。

4. 図面の簡単な説明

第1図、第2図は、本発明の薄膜形成法に用いられる装置の概略断面図の1例。

第3図は 開昭63-50478号で開示された薄膜形成装置の断面図。

第4図は、本発明の方法において、試料基板と電極との距離の違いによる放電の違いを示す図。

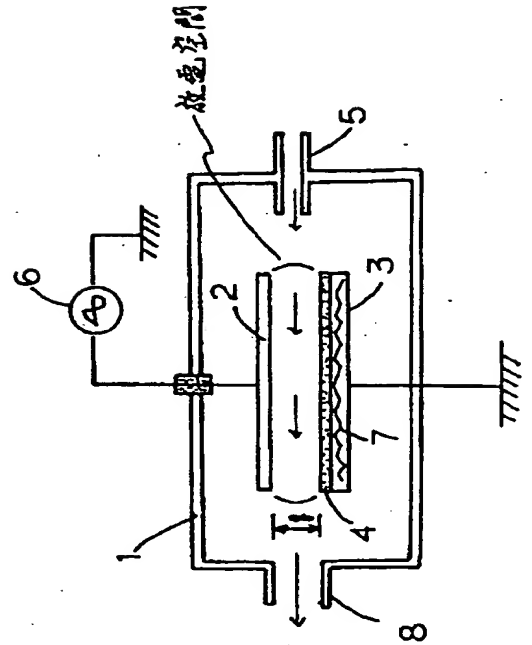
- 1 . . . . . 成膜室
- 2 . . . . . 非接地電極
- 3 . . . . . 接地電極
- 4 . . . . . 試料基板
- 5 . . . . . ガス導入口
- 6 . . . . . RF電源
- 7 . . . . . ヒータ
- 8 . . . . . ガス排出口

代理人 弁理士

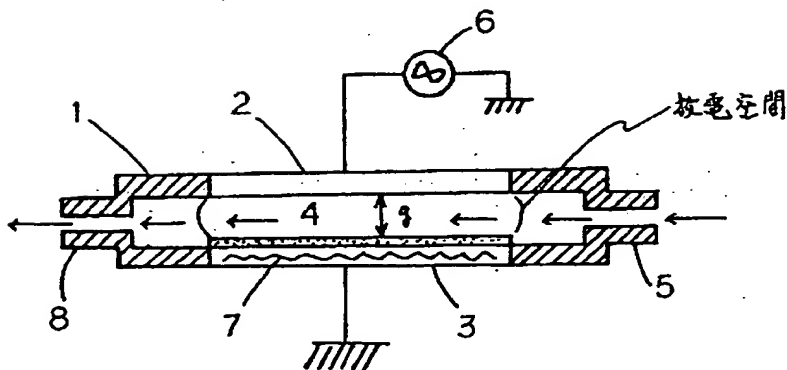
上代哲



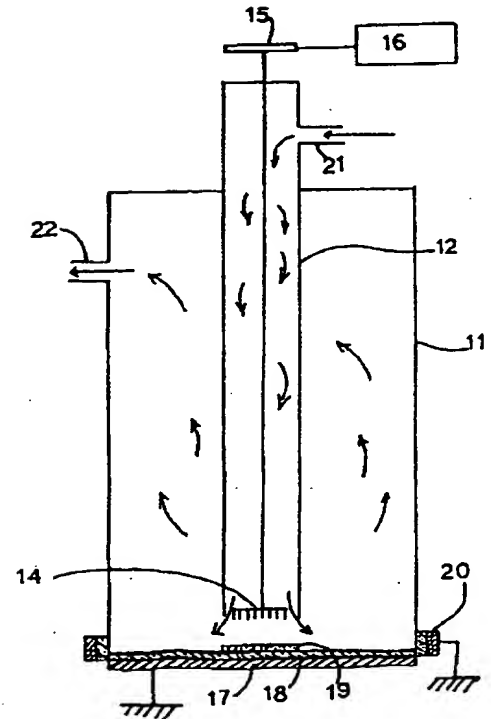
第 1 図



第 2 図

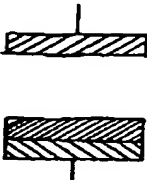
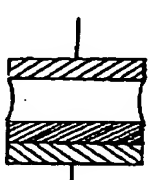
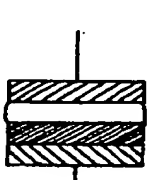


第 3 図



第 4 図

電磁基礎間距離： $\phi$  及電極径。

表題	15 mm	10 mm	5 mm
SUS			
石英/アス	